

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-123747
(43)Date of publication of application : 27.05.1991

(51)Int.CI. C07C 39/15
C07C 37/50
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-259907 (71)Applicant : HONSYU KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 06.10.1989 (72)Inventor : TAKAHASHI KATSUNORI
KAWAHARA MIKIO
YAGO SHUNJI
AYABE YOSHIHARU

(54) PREPARATION OF P,P'-BIPHENOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently prepare the subject compound in simplified processes by reacting phenol with isobutylene in the presence of aluminum phenoxide, oxidizing the reaction product in the presence of an alkali catalyst and further removing the butyl groups from the oxidization product in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: Phenol is reacted with isobutylene in the presence of aluminum phenoxide to prepare 2,6-di-t-butylphenol. The reaction solution as such is subjected to an oxidation reaction in the presence of an alkali catalyst into 3,3',5,5'-tetrabutylbiphenol. The reaction solution is subjected to a butyl group- removing reaction in the presence of a catalyst and subsequently cooled to form crude crystals, which are treated with activated charcoal to economically provide the objective compound useful for liquid crystal polymers, engineering plastic-modifying agents, phenolic resin-modifying agents, etc., in the consistent processes in high purity without separating and purifying the intermediates from the raw materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-74227

(24) (44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 39/15		8930-4H		
37/50		8930-4H		
37/84		8930-4H		

請求項の数 1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平1-259907
(22)出願日 平成1年(1989)10月6日
(65)公開番号 特開平3-123747
(43)公開日 平成3年(1991)5月27日

(71)出願人 99999999
本州化学工業株式会社
東京都中央区八重洲1丁目5番3号
(72)発明者 高橋 勝徳
和歌山県和歌山市宇須3丁目39番
(72)発明者 河原 巴紀夫
和歌山県和歌山市宇須3丁目39番
(72)発明者 矢後 俊二
和歌山県和歌山市加納380-14
(72)発明者 綾部 義治
和歌山県和歌山市和歌浦西1-4-48
(74)代理人 弁理士 佐田 守雄 (外1名)
審査官 佐々木 秀次

(54)【発明の名称】 p, p' -ビフェノールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノールとイソブチレンをアルミニウムフェノキサイドの存在下反応し、2,6-ジ-t-ブチルフェノールを生成せしめ、これを単離することなく反応液をそのままアルカリ触媒の存在下酸化反応に供し3,3',5,5' -テトラ-ブチルビフェノールを生成せしめ、この反応液を引き続き脱ブチル化触媒の存在下脱ブチル化後、反応液を冷却晶析して得られる粗結晶を溶媒中で活性炭処理することを特徴とするp,p' -ビフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は液晶ポリマー、エンプラ改質剤、フェノール樹脂改質剤、スーパーエンプラ改質剤等として有用な物質であるp,p' -ビフェノールをフェノールとイソブチレ

ンより一貫して簡略化されたプロセスで操作容易に、しかも効率良く製造する方法に関する。

【従来の技術】

従来のp,p' -ビフェノールの製造法は、主として2,6-ジ-t-ブチルフェノール(以下2,6Bという)を原料とし、これをアルカリ触媒の存在下、酸化カップリングさせて、3,3',5,5' -テトラ-t-ブチルフェノキノンを生成せしめ、これを水素還元して3,3',5,5' -テトラ-t-ブチルビフェノール(以下TBBPという)を得、これを脱ブチル化してp,p' -ビフェノールとする方法が知られている。

またTBBPを脱ブチル化する方法としては酸化反応液から単離したTBBPをフェノールと活性白土触媒の存在下加熱反応せしめてt-ブチル基をフェノールのメタ位にトランスアルキレーションさせてp,p' -ビフェノールを得

る方法が特開昭59-1434号公報に開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記p,p'-ビフェノールの製法において、2,6B,TBBPの各中間生成物はそれぞれ生成段階で単離精製して、次の工程の原料として使用している。従って、その単離精製工程において単離精製用の設備が余分に必要であり、これを稼働するために工程管理、作業要員の人手が必要ばかりでなく、各工程の操作は煩雑になり必然的に生産効率は低下するものである。

本発明は、p,p'-ビフェノールをフェノールとイソブチレンを原料とし、一貫して途中に単離精製する工程を経ることなく、設備簡略、操作簡易な経済的製造方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意研究の結果、フェノールとイソブチレンとを反応して得られたブチルフェノール類、即ち2-t-ブチルフェノール、少量のp-t-ブチルフェノール、2,6B、少量の2,4-ジ-t-ブチルフェノール及び2,4,6-トリ-t-ブチルフェノールの中で酸化反応の条件を選択することによりカップリングにあずかるのは2,6Bのみである意外な事実を見出した。この事実により、原料として2,6Bを用いずにフェノールとイソブチレンのブチル化反応により得られる反応物をそのままアルカリ触媒の存在下酸化反応を行わせることにより優先的にTBBPが得られる新知見を得た。また、このようにして他のブチル化フェノール類が存在しても、その酸化反応液を脱ブチル化触媒の存在下脱ブチル化反応を行わせるとTBBPは何らの支障もなく脱ブチル化され、さらにこれを冷却すると容易にp,p'-ビフェノールが選択的に白色結晶として得られることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、フェノールとイソブチレンをアルミニウムフェノキサイドの存在下反応し、2,4-ジ-t-ブチルフェノールを生成せしめ、これを単離することなく反応液をそのままアルカリ触媒の存在下反応に供し、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルフェノールを生成せしめ、この反応液を引き続き脱ブチル化触媒を存在下脱ブチル化後、反応液を冷却晶析して得られる粗結晶を溶媒中で活性炭処理することによりp,p'-ビフェノールを一貫して簡略化されたプロセスで操作簡易に、しかも効率よく製造する方法である。

本発明の第1工程はフェノールとイソブチレンをアルミニウムフェノキサイドを触媒として反応させて2,6Bを得る、所謂ブチル化工程である。

本工程は、フェノールにアルミニウム片を0.1~10% (対フェノール重量) 好ましくは0.3~1% (対フェノール重量) 添加して、150°C前後に昇温するとアルミニウム片は水素を発生しながらアルミニウムフェノキサイドとなる。この液にイソブチレン150~250モル% (対フェノール) 、好ましくは190~220モル% (対フェノー

ル) を加え、50~150°C、好ましくは80~110°C、0~10kg/cm²G、好ましくは1~3kg/cm²Gの圧力で反応させる。

このブチル化工程により得られる反応液はフェノール10%以下、2-t-ブチルフェノール30%以下、2,6B50%以上、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール50%以下の組成を有し、この反応液を次の酸化工程に直接使用するためには、好ましくはフェノール5%以下、2-t-ブチルフェノール15%以下、2,6B70%以上、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール30%以下である。この場合フェノールが10%以上になると製品のp,p'-ビフェノールが若干着色し、2,6Bが70%以下であると生産性が低下する(本記載の%は重量%である)。

本発明の第2工程は上記の反応液より触媒のみを除去した後、苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ触媒を反応液の0.1~10重量%、好ましくは0.2~2.0重量%添加し、150~250°C、好ましくは180~200°C、0~50kg/cm²G、好ましくは0~5kg/cm²Gの圧力で酸素又は酸素含有ガスを反応液中に吹き込んで酸化を行う所謂酸化工程である。酸素の吸収量は10~30モル% (対2,6B) 、好ましくは15~25モル% (対2,6B) である。

本工程において2,6Bは酸化カップリングされTBBPが生成する。

本発明の第3工程は上記酸化工程で得られたTBBPを含む反応液に酸化触媒として用いたアルカリを中和するに要する量プラス対酸化液の0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の脱ブチル化触媒を加えた後、脱ブチル化する所謂脱ブチル化工程である。この工程での脱ブチル化触媒はp-トルエンスルfonyl酸(以下PTSAという)の他、公知の硫酸、ベンゼンスルfonyl酸、アルミニウムフェノキサイド類、アルミニウムアルコラート類も用いることができる。この脱ブチル化は100~250°C好ましくは130~220°Cで0~5kg/cm²G、好ましくは常圧で行う。反応終了点におけるTBBPの脱ブチル化率は90~95%である。

本工程における脱ブチル化は、酸化反応液中に含まれている2-t-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール等のブチルフェノール類が溶剤として利用される利点がある。また、これらのブチルフェノール類も本工程において脱ブチル化を受け、一部はイソブチレンとフェノールに分解されるが、大半はp-t-ブチルフェノールの段階に止まり、溶剤作用をなす。

従って、改めて他の溶剤を加えなくても、本脱ブチル化反応は円滑に進行する。

本反応の第4工程は、上記工程により得られたp,p'-ビフェノールを含む反応液をそのまま冷却し、p,p'-ビフェノールの粗結晶を得、更に精製しp,p'-ビフェノールの純品を得る精製工程である。

本工程においては、脱ブチル化工程で得られた反応液を冷却後、約70°Cで沪過すると粗p,p'-ビフェノールが

得られる。沪液は回収し、次の脱ブチル化工程に循環される。

かくして得られた粗p,p'-ビフェノールはメタノール等の溶剤に溶かして、活性炭処理して純白の高純度の精製物が得られる。收率は88~95モル%（対TBBP）であり純度は99.9%である。

なお、本発明における各工程は連続でも、バッチでも何れの方式でも行うことができ、任意に選択できる。

次の本発明の実施例を挙げて、更に本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

例1

フェノール188g（2モル）にアルミニウム片0.94g（0.5重量%対フェノール）を添加し、150°Cまで昇温すると水素を発生しながらアルミニウムフェノキサイドが生成する。この液に110°Cでイソブチレンを3kg/cm²Gで圧入する。イソブチレンの吸収が246g（4.4モル）になった時にブチル化を終了する、所用時間約8時間であった。この時のブチル化液の組成はフェノール1.0%、2-t-ブチルフェノール4.1%、p-t-ブチルフェノール0.2%、2,6B76%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール1.1%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール17%であった（%は重量%）。この液に24%苛性ソーダ5.8g（0.035モル）を添加して200°Cまで昇温するとアルミン酸ソーダのスラリー液になる。この液からアルミン酸ソーダを沪別する。沪液に24%苛性カリ3.6g（0.015モル）を添加して190~200°Cで8時間空気を吹き込む、2,6Bに対して18.8モル%の酸素を吸収した。反応終了後、反応液はフェノール0.5%、2-t-ブチルフェノール3.8%、p-t-ブチルフェノール0.2%、2,6B23%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール1.2%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール17%、3,3',5,5'一テトラ-t-ブチルジフェノキノン0.3%、TBBP54%である（%は重量%）。この酸化液にPTSA3.5gを添加する。220°Cまで昇温し脱ブチル化するとイソブチレン219g（イソブチレン回収率89.0%）が回収されたスラリー状反応液203gを得る。この反応液の組成はフェノール6.4%、2-t-ブチルフェノール0.1%、p-t-ブチルフェノール35%、2,6B0.03%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール4.5%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール0.02%、p,p'-ビフェノール51%、ブチルビフェノール2.5%（%は重量%）である。

この反応液を70°Cまで冷却して沪過すると、粗p,p'-ビフェノール96gを得る。ビフェノール沪別後の沪液を蒸留してブチルフェノール類を回収し、次の脱ブチル化に循環する。

一方、粗p,p'-ビフェノール96gをメタノール768gに溶かし、活性炭1.9g（粗p,p'-ビフェノールの2重量%）で処理して熱沪過後その沪液よりメタノールを回収、蒸留、沪過すると精p,p'-ビフェノール65g（ワンパス精製收率78%）が得られる。本品は純度99.9%、色調は純白であった。

-ビフェノール76.8g（ワンパス精製收率80%）が得られる。本品は純度99.9%、色調は純白であった。

例2

フェノール188g（2モル）にアルミニウム片0.94g（0.5重量%対フェノール）を添加し、150°Cまで昇温すると水素を発生しながらアルミニウムフェノキサイドが生成する。この液に110°Cでイソブチレンを3kg/cm²Gで圧入する。イソブチレンの吸収が207.2g（3.7モル）になった時にブチル化は終了する、所用時間は約8時間であった。この時のブチル化液の組成はフェノール1.2%、2-t-ブチルフェノール13.4%、p-t-ブチルフェノール0.25%、2,6B73.5%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール0.9%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール10.7%（%は重量%）であった。この液に24%苛性ソーダ5.8g（0.035モル）を添加して200°Cまで昇温するとアルミン酸ソーダが析出してスラリー液になる。この液からアルミン酸ソーダを沪別する。沪液に24%苛性カリ3.6g（0.015モル）を添加して190~200°Cで8時間空気を吹き込む、2,6Bに対して19.7モル%の酸素を吸収した。反応終了液はフェノール1.1%、2-t-ブチルフェノール13.3%、p-t-ブチルフェノール0.25%、2,6B22.5%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール0.9%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール10.9%、3,3',5,5'一テトラ-t-ブチルジフェノキノン0.4%、TBBP50%（%は重量%）である。この酸化液にPTSA3.5gを添加して220°Cまで昇温し脱ブチル化するとイソブチレン182g（イソブチレン回収率87.8%）が回収されてスラリー状反応液211gが得られる。この反応液の組成はフェノール5.5%、2-t-ブチルフェノール0.2%、p-t-ブチルフェノール42.2%、2,6B0.05%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール7.0%、2,4,6-トリー-t-ブチルフェノール0.02%、p,p'-ビフェノール43%、ブチルビフェノール1.5%であった。この脱ブチル化液を70°Cまで冷却して沪過すると、粗p,p'-ビフェノール83gが得られる。ビフェノール沪別後の沪液は蒸留してブチルフェノール類を回収して、次の脱ブチル化に使用すればさらにイソブチレンとフェノールに分解される。

一方、粗p,p'-ビフェノール83gをメタノール664gに溶かし、活性炭1.7g（粗p,p'-ビフェノールの2重量%）で処理して熱沪過後その沪液よりメタノールを回収、蒸留、沪過すると精p,p'-ビフェノール65g（ワンパス精製收率78%）が得られる。本品は純度99.9%、色調は純白であった。

〔発明の効果〕

本発明はフェノールとイソブチレンを原料とし、一貫的操作で途中何ら分離精製を施すことなく高純度のp,p'-ビフェノールを簡略化されたプロセスで経済的に製造する方法である。